

PTO 06-5049

German Patent
DD 257 379 A1

AGENTS FOR KILLING PLANTS AND PLANT PARTS

[Mittel zur Abtoetung von Pflanzen und Planzenteilen]

Harry Bergmann et al

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. June 2006

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

Country : German Democratic Republic

Document No. : DD 257 379 A1

Document Type : Provisional economic patent

Language : German

Inventor : Harry Bergmann, Brigitte Radzuhn,
Dieter Zanke, Werner Kochmann,
Wilfried Kramer, Walter Steinke,
Gerhard Wolter, Helga
Schluckwerder, Waldemar Lezius,
Frank Ende, Klaus Sieberhein, and
Wolfgang Wildgrube

Applicant : Akademie der
Landwirtschaftswissenschaften der
DDR [Academy of Agricultural
Sciences of the German Democratic
Republic], Institut fuer
Pflanzenschutzforschung
Kleinmaschnow [Kleinmaschnow
Institute for Plant Protection
Research], Kleinmanschow, German
Democratic Republic [now part of
the Federal Republic of Germany]

IPC : A 01 N 37/34

Application Date : October 13, 1983

Publication Date : June 15, 1988

Foreign Language Title : Mittel zur Abtoetung von Pflanzen
und Pflanzenteilen

English Title : **AGENTS FOR KILLING PLANTS AND
PLANT PARTS**

AGENTS FOR KILLING PLANTS AND PLANT PARTS

The invention concerns agents for killing plants or parts of plants and for fighting undesirable plant growth, which are suitable in particular for the desiccation of haulm, horse beans, and canola. The object consists in finding advantageous combinations of known herbicide active ingredients for use in modern agrotechnical processes that do not cause damage to the succeeding cultures and reduce the infestation of potato tubers with *Phytophthora infestans*. According to the invention, combinations of 3,5-dihalogenated 4-hydroxy benzonitriles with monohalogenated acetic acids or 2-chloro-8-methyl-4-benzyl phenol or 1-butylamino-cyclohexane phosphoric acid dibutyl ester or 1-butylamino-cyclohexane phosphoric acid dibutyl ester and 2-methylthio-4-ethylamino-8-isopropyl amino-1,3,5-triazine or sodium chlorate and ammonium peroxydisulfate.

Patent Claim:

1. Agents for killing plants and plant parts, in which aside from the usual additive and supporting agents is contained a

¹ Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

combination of 3,5-dibromo-4-hydroxy benzonitrile (I) or 3,5-diiodo-4-hydroxy benzonitrile (II) with

(A) monochloroacetic acid (III) or monoiodoacetic acid (IV)

or

(B) 2-chloro-6-methyl-4-benzyl phenol (V)

or

(C) 1-butylamino-cyclohexane phosphonic acid dibutyl ester (VI)

or

(D) 1-butylamino-cyclohexane phosphonic acid dibutyl ester (VI) and 2-methylthio-4-ethylamino-8-isopropylamino-1,3,5-triazine (VII)

or

(E) sodium chlorate (VIII) and ammonium peroxy disulfate (IX).

2. The agent of claim 1, wherein the mass ratio of the halogenated hydroxy benzonitriles (I; II) and the active ingredients III, IV, V, VI and VII, VIII and IX in the combinations fluctuates within the ranges of

(A) 1:2 to 1:50

(B) 1:1 to 1:10

(C) 1:1 to 1:20

(D) 10:10 to 1:20:10

(E) 5:20:10 to 1:20:10.

3. The agents of claim 1, wherein these are utilized for the desiccation of potatoes, horse beans, and canola as well as for fighting undesirable plant growth.

Field of Application of the Invention

The invention concerns synergistically effective combinations of known herbicide active ingredients for the desiccation as well as for fighting undesirable plant growth.

Characteristics of the State of the Art

The chemical preliminary harvest drying of culture plant stocks utilized within the scope of modern agrochemical production processes has become very important. In potato cultivation should be largely prevented, in addition to the killing and drying of the haulm, also an infestation of the potato tubers with *Phytophthora infestans*. When cultivating seed producing plant stocks, a drying and uniform maturation should be achieved above all under humid climate conditions so that the high energy consumption for postdrying is reduced and the use of modern harvesting technology can be made possible.

The customary commercial preparations for desiccation contain, for example, sodium chlorate, dinitro-o-kresol, 1,1'-ethylene-2,2'-dipyridyllum bromide or 1-butylamino-chlorohexane phosphonic acid dibutyl ester as active ingredient; these

preparations have specific disadvantages, however, when used in the usual practice quantities; excessively high general toxicity, excessively high persistence, tuber damage, generally unsatisfactory efficiency.

Halogenated hydroxy benzonitrile (3,5-dibromo-4-hydroxy benzonitrile and 3,5-diiodide-4-hydroxy benzonitrile) are customary herbicides (DD 33344, DD 42062), as well as also monohalogenated acetic acids (United States patent 2,622,976). 2-methylthio-4-ethylamino-8-isopropylamino-1,3,5-triazine (DT 1011904) have usually been utilized until now as tank mixtures with sodium chlorate as desiccating agent, 2-chloro-6-methyl-4-benzyl phenol is described as a bactericide and fungicide (DD 131746). The desiccating effect of salts of peroxy disulfuric acid (United States patent 3,520,673) is also known. However, all these agents do not achieve a satisfactory result with regard to their efficiency as desiccating agents.

Object of the Invention

It is an object of the invention to develop improved desiccating agents for use in modern agrochemical production processes.

/3

Description of the Invention

The object consists in finding advantageous mixtures for killing plants and plant parts based on known herbicide active

ingredients, which are characterized by their high effectiveness, low toxicity, and a reduced vulnerability of the tubers with regard to *Phytophthora infestans*.

It was discovered that combinations of 3,5-dibromo-4-hydroxy benzonitrile (I) or 3,5-diiodide-4-hydroxy benzonitrile (II) with

(A) monochloroacetic acid (III) or monoiodoacetic acid (IV)

or

(B) 2-chloro-6-methyl-4-benzyl phenol (V)

or

(C) 1-butylamino-cyclohexane phosphonic acid dibutyl ester (VI)

or

(D) 1-butylamino-cyclohexane phosphonic acid dibutyl ester (VI)

and 2-methylthio-4-ethylamino-8-isopropylamino-1,3,5-triazine (VII)

or

(E) sodium chlorate (VIII) and ammonium peroxy disulfate (IX)

as active ingredients have a fundamentally better effect for killing plants and plant parts than the expected additive activity of the individual components. Surprisingly, the active ingredient mixture (D) showed to be clearly more effective than the combination (C) and the additive effect of the compounds (I) or (III) + (VI) + (VII). The application quantity of these

agents can be clearly reduced as a consequence of the synergistic effectiveness increase, so that damage to the succeeding cultures is prevented. A further advantageous effect of the combinations according to the invention consists in their capability of reducing the infection with *Phytophthora infestans* in tubers.

The proposed combinations are particularly suitable for killing haulm, for the desiccation of horse beans and canola, as well as for fighting undesirable plant growth.

The mass ratio of the halogenated hydroxy benzonitriles (I; II) and the active ingredients III, IV, V, VI, VII, VIII and IX in the combinations fluctuates within the ranges of

- (A) 1:2 to 1:50
- (B) 1:1 to 1:10
- (C) 1:1 to 1:20
- (D) 10:10 to 1:20:10
- (E) 5:20:10 to 1:20:10.

Formulations can be produced in a known way from the active ingredient combinations according to the invention. For this purpose, they are dissolved or dispersed in customary additives and supporting agents or they are mixed with solid substrates or formulated according to known processes. The agents generally contain between 5 and 90% of the mass content of active

ingredients. They can be utilized as such or in application forms prepared by further dilution or in tank mixtures. The application is carried out in a known way, for example, by pouring, squirting, or spraying.

Exemplary Embodiments

The used plants were grown in a greenhouse in cultivating soil with additional illumination. In dependence upon the season, there occurred in the potatoes a 2 to 3 week pregermination of the tubers in peat. After the plants have grown out of the peat, they were fertilized with 50 ml of 0.2% Wopil solution per pot and then illuminated with Hg high pressure lamps. 4 pots with plants in the same development stage were used for each variant.

The application of the agents was carried out by means of drenching spraying of the plants with the respective active ingredient solution, while the ground was covered to prevent the penetration of the active ingredients.

The rating was carried out after 1, 3, 7 and 10 days; the final rating is shown for each of the examples. The rating is shown in percentage with regard to dead plant parts, separated according to leaf and stem.

Field crop lots were treated with *Solanum tuberosum*, Karpina variety. 4 x 10 m³ of dense plant stocks were treated for each

sprayed variant. The active ingredient application was carried out by spraying with a backpack sprayer. The mixture application quantity amounted to 60 ml/m². The rating of the effect was carried out after 4, 14 and 21 days, wherein the degree of killing of the plants was evaluated, separated according to leaf and stem. In the examples is presented a final grading.

The calculation of the synergistic effect was carried out according to COLBY:

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100} \text{ bzw. } E = X + Y + Z - \frac{(X \cdot Y) + (X \cdot Z) + (Y \cdot Z)}{100} + \frac{X \cdot Y \cdot Z}{10000}$$

The determination of the residual effect of the active ingredient mixture was carried out on spring wheat under greenhouse conditions with uniform watering. 4 x 50 grains for each variant were sowed in monthly intervals in plant dishes in a mixture of 70% culture soil and 30% sand. Before the first sowing, the soil was sprayed with the application quantities disclosed in the examples. After 36 days was carried out the grading with regard to damaged plant parts (grades from 1 to 10), wherein the grade 10 means 100% dead plant parts.

The effect of the proposed active ingredient combinations with reference to *Phytophthora infestans* was determined in a

laboratory test. 40 cubes of potato tuber tissue (*Solanum tuberosum*), Astilla variety, (edge length 1.5 cm) for each variant were infected with a zoospore suspension of *Phytophthora infestans* and immersed after 24 hours in a solution of the proposed active ingredient combinations. The control was treated with water and the potato tissue cubes were kept in a humid chamber at 17°C.

The grading was carried out 10 days after infection:

Number of infected sides

Degree of infection according to the following pattern:

/4

0 no infestation

1 weak infestation

2 strong infestation up to 30%

3 strong infestation up to 50%

4 strong infestation up to 80%

5 strong infestation up to 100%

6 growth stimulation

Example 1

Desiccative effect of a mixture of 3,5-dibromo-4-hydroxy benzonitrile (I) or 3,5-diiodide-4-hydroxy benzonitrile (II) with monochloroacetic acid (III) or monoiodoacetic acid (IV) on *Solanum tuberosum* in total plant test.

Evaluation 10 days after active ingredient application

Desiccative Effect in %

	I	II	III	IV	I+III	I+IV	II+III	Syner- gistic Effect acc. COLBY
Conc. (%)	0.5			0.5				
Leaf	22			100		100		-
Stem	2			25		48		21.5
Conc. (%)	0.1			0.8				
Leaf	22			100		100		-
Stem	2			66		89		22.32
Conc. (%)	0.05		1.8					
Leaf	55		100		100			-
Stem	2		49		92			41.98
Conc. (%)	0.5		1.5					
Leaf	51		100		100			-
Stem	5		38		84			42.9
Conc. (%)		0.1	1.5					
Leaf		50	100				100	-
Stem		2	27				48	19.5
Conc. (%)		0.3	1.6					
Leaf		50	100				100	-
Stem		25	27				70	24.7

Example 2

Desiccative effect of a mixture of 3,5-dibromo-4-hydroxy benzonitrile (I) or 3,5-diiodide-4-hydroxy benzonitrile (II) with 2-chloro-6-methyl-4-benzyl phenol (V) on *Solanum tuberosum* in total plant test.

Evaluation 10 days after active ingredient application

Desiccative Effect in %

	I	II	V	I+V	II+V	Synergistic Effect acc. COLBY
Conc. (%)	0.1		0.8			
Leaf	35		52	100		31.20
Stem	6		6	94		95.18
Conc. (%)	0.15		0.8			
Leaf	66		52	100		-
Stem	3		6	100		91.18
Conc. (%)	0.05		0.5			
Leaf	51		55	100		-
Stem	5		6	89		78.3
Conc. (%)		0.1	0.7			
Leaf		50	82		100	
Stem		2	10		92	80.2
Conc. (%)		0.3	0.7			
Leaf		50	82		100	
Stem		25	10		88	96.5

Example 3

Desiccative effect of a mixture of 3,5-dibromo-4-hydroxy benzonitrile (I) or 3,5-diiodide-4-hydroxy benzonitrile (II) with 1-butylamino-cyclohexane phosphonic acid ester (VI) on *Solanum tuberosum* in total plant test.

Evaluation 10 days after active ingredient application

Desiccative Effect in %

	I	II	VI	I+VI	II+VI	Synergistic Effect acc. COLBY
Conc. (%)	0.1		0.2			
Leaf	41		42	90		24.4
Stem	2		4	23		17.1
Conc. (%)	0.3		0.2			
Leaf	74		42	100		-
Stem	8		4	32		20.3
Conc. (%)	0.5		0.2			
Leaf	92		42	100		-
Stem	25		4	45		17.0
Conc. (%)	0.7		0.32			
Leaf	100		54	100		-
Stem	38		8	60		17.0
Conc. (%)	0.7		0.4			

Leaf	100	69	100	-
Stem	38	12	85	39.6
Conc. (%)	0.1	0.32		
Leaf	50	54	100	-
Stem	2	8	28	18.1
Conc. (%)	0.1	0.4		
Leaf	50	69	100	-
Stem	2	12	30	16.2
Conc. (%)	0.3	0.32		
Leaf	68	54	100	-
Stem	25	8	68	27.0
Conc. (%)	0.3	0.4		
Leaf	68	89	100	-
Stem	25	12	72	38.0

Example 4

Desiccative effect of a mixture of 3,5-dibromo-4-hydroxy benzonitrile (I) with 2-methylthio-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine (VII) and 1-butylamino-cyclohexane phosphonic acid ester (VI) on *Solanum tuberosum*, Karpina variety, in field lot crop test.

Evaluation 14 days after active ingredient application

Desiccative Effect in %

Synergistic Effect acc.
to COLBY

	I	VI	VII	I+VI	I+VII	I+VI+VII	I+VI	I+VII	I+VI+VII
Conc. (%)	0.2	0.4	0.04						
Leaf	83	20	12	100	100	100	-	15.0	-
Stem	30	2	2	52	75	100	14.5	43.6	65.2
Conc. (%)	0.1	0.28	0.04						
Leaf	18	12	12	45	57	80	17.2	29.2	46.4
Stem	1	9	2	12	29	65	2.1	28.0	43.4

Example 5

Desiccative effect of a mixture of 3,5-dibromo-4-hydroxy benzonitrile (I) with sodium chlorate (VIII) and ammonium peroxy disulfate (IX) on *Solanum tuberosum*, Karpina variety, in field lot crop test.

Evaluation 14 days after active ingredient application

/6

Desiccative Effect in %					Synergistic Effect acc.
	I	VIII	IX	I+VIII+IX	COLBY
Conc. (%)	0.2	1.2	1.0		
Leaf	83	70	20	100	-
Stem	30	35	9	94	37.5
Conc. (%)	0.1	1.2	1.0		
Leaf	18	70	20	100	-
Stem	1	35	8	85	40.8

Example 6

Residual effect of a mixture of 3,5-dibromo-4-hydroxy benzonitrile (I) with monochloroacetic acid (III) or 2-chloro-6-methyl-4-benzyl phenol (V) or 1-butylamino-cyclohexane phosphonic acid dibutyl ester (VI) or 1-butylamino-cyclohexane phosphonic acid dibutyl ester (VI) and 2-methylthio-4-ethyl amino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine (VII) or sodium chlorate (VIII) and ammonium peroxy disulfate (IX) evaluated according to degree of damage of leaves of spring wheat in %, 36 days after sowing.

Active Ingredient or Active Ingredient Mixture	Damage of Leaves (Leaf Surface in %) 36 Days After Sowing			
	Sowing (in Weeks) after Active Ingredient Application			
	1	5	9	13
Sodium chlorate (16.0)	24	10	40	28
I+III (3.0+9.0)	0	0	10	6
I+V (0.0+4.8)	0	1	15	2
I+VI (3.0+1.2)	0	3	0	0
I+VI+VII	0	2	0	0

(0.7+0.5)

I+V

35

3

(0.5+0.7)

I+VI

4

1

(0.05+1.0)

I+VI

12

1

(0.5+1.2)

I+VI+VII

5

0

(0.1+0.8+0.1)

I+VIII+IX

5

1

(0.2+1.2+1.0)

DERWENT-ACC-NO: 1988-300240

DERWENT-WEEK: 198843

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Synergistic herbicidal combinations for use as
siccatives - contg. e.g. 3,5-di:bromo-4-
hydroxy:benzonitrile and e.g. mono:chloro:acetic acid,
etc.

INVENTOR: BERGMANN, H; KOCHMANN, W ; KRAMER, W ; RADZUHN, B ; SCHUCKWER, H
; STEINKE, W ; WOLTER, G ; ZANKE, D

PATENT-ASSIGNEE: AKAD LANDWIRT DDR[LANDN]

PRIORITY-DATA: 1983DD-0255639 (October 13, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
DD 257379 A	June 15, 1988	N/A	006

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DD 257379A 1983	N/A	1983DD-0255639	October 13,

INT-CL (IPC): A01N037/34, A01N043/70

ABSTRACTED-PUB-NO: DD 257379A

BASIC-ABSTRACT:

New agents for killing plants or plant parts contain, in addition to usual adjuvants and carriers, a combination of (A) 3,5-dibromo-4-hydroxy benzonitrile (I) or 3,5-diiodo-4-hydroxy benzonitrile (II) with (B) (1) monochloroacetic acid (III) or monobromoacetic acid (IV), or (2) 2-chloro-6-methyl-4
benzylphenol (V), or (3) 1-butylamino-cyclohexane phosphonic acid dibutyl ester (VI), or (4) (VI) and 2-methylthio-4-ethylamino-6-isopropyl
amino-1,3,5-triazine (VII), or (5) sodium chlorate (VIII) and ammonium
peroxydisulphate (IX).

USE/ADVANTAGE - Synergistic herbicidal combinations for use as siccatives and for combatting undesired plant growth. The combination are particularly useful as siccatives for use on potato plants, pulses and rape before harvesting. In comparison with known herbicides, the new combination have higher activity, reduced toxicity and reduced susceptibility of tubers of treated potatoes to Phytophthora infestants infection.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: SYNERGISTIC HERBICIDE COMBINATION SICCATIVE CONTAIN DI BROMO
HYDROXY BENZONITRILE MONO CHLORO ACETIC ACID

DERWENT-CLASS: C03

CPI-CODES: C05-B01G; C05-C01; C05-C05; C05-C07; C07-D13; C10-A15; C10-C04E;
C10-E02; C12-C09; C12-P05; C12-P06;



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 257 379 A1

4(51) A 01 N 37/34
A 01 N 37/02
A 01 N 43/70

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP A 01 N / 255 639 8

(22) 13.10.83

(44) 15.06.88

(71) Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR, Institut für Pflanzenschutzforschung Kleinmachnow, Stahnsdorfer Damm 81, Kleinmachnow, 1532, DD

(72) Bergmann, Harry, Dr.; Lyr, Horst, Prof. Dr.; Radzuhn, Brigitte, Dr. Dipl.-Biol.; Zanke, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Kramer, Wilfried, Prof. Dr. Dipl.-Landw.; Steinke, Walter, Dr. Dipl.-Chem.; Wolter, Gerhard, Dr. Dipl.-Landw.; Schluckwerder, Helga; Lezius, Waldemar; Ende, Frank, Dipl.-Biol.; Sieberhein, Klaus, Dipl.-Agr.; Wildgrube, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Mittel zur Abtötung von Pflanzen und Pflanzenteilen

(57) Die Erfindung betrifft Mittel zur Abtötung von Pflanzen oder Pflanzenteilen und zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums, die besonders zur Sikkation von Kartoffelkraut, Körnerleguminosen und Raps geeignet sind. Die Aufgabe besteht darin, vorteilhafte Kombinationen an sich bekannter herbizider Wirkstoffe für den Einsatz in modernen agrotechnischen Verfahren aufzufinden, die keine Schädigung der Nachfolgekulturen hervorrufen und die Infektion der Kartoffelknollen mit *Phytophthora infestans* vermindern. Erfindungsgemäß werden dazu Kombinationen 3,5-dihalogenierter 4-Hydroxybenzonnitrile mit monohalogenierten Essigsäuren oder 2-Chlor-6-methyl-4-benzylphenol oder 1-Butylamino-cyclohexanphosphorsäuredibutylester oder 1-Butylamino-cyclohexanphosphorsäuredibutylester und 2-Methylthio-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin oder Natriumchlorat und Ammoniumperoxydisulfat verwendet.

Erfindungsanspruch:

1. Mittel zur Abtötung von Pflanzen und Pflanzenteilen, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen eine Kombination von 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril (I) oder 3,5-Diiod-4-hydroxybenzonitril (II) mit
 - (A) Monochloressigsäure (III) oder Monoiodessigsäure (IV)
oder
 - (B) 2-Chlor-6-methyl-4-benzylphenol (V)
oder
 - (C) 1-Butylamino-cyclohexanphosphonsäuredibutylester (VI)
oder
 - (D) 1-Butylamino-cyclohexanphosphonsäuredibutylester (VI) und 2-Methylthio-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin (VII)
oder
 - (E) Natriumchlorat (VIII) und Ammoniumperoxydisulfat (IX) enthalten.
2. Mittel nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sich in den Kombinationen das Masseverhältnis der halogenierten Hydroxybenzonitrile (I; II) und der Wirkstoffe III, IV, V, VI und VII, VIII und IX in den Grenzen von
 - (A) 1:2 bis 1:50
 - (B) 1:1 bis 1:10
 - (C) 1:1 bis 1:20
 - (D) 10:10:1 bis 1:20:10
 - (E) 5:20:10 bis 1:20:10bewegen.
3. Mittel nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie zur Sikkation von Kartoffeln, Körnerleguminosen und Raps sowie zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses zur Anwendung kommen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft synergistisch wirksame Kombinationen an sich bekannter herbizider Wirkstoffe zur Sikkation sowie zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Der chemischen Vorerntetrocknung von Kulturpflanzenbeständen kommt im Rahmen der Anwendung moderner agrochemischer Produktionsverfahren große Bedeutung zu. Im Kartoffelanbau soll über die Abtötung und Eintrocknung des Kartoffelkrautes hinaus auch eine Infektion der Kartoffelknollen mit *Phytophthora infestans* weitgehend verhindert werden. Beim Anbau von Samenträgerbeständen soll vor allem unter feuchten Klimabedingungen eine Abtrocknung und gleichmäßige Abreife erreicht werden, damit der hohe Energieaufwand zur Nachtrocknung reduziert und der Einsatz moderner Erntetechnik ermöglicht werden kann.

Gebräuchliche Handelspräparate zur Sikkation enthalten z. B. Natriumchlorat, Dinitro-o-kresol, 1,1'-Ethylen-2,2'-dipyridyliumbromid oder 1-Butylamino-cyclohexan-phosphonsäuredibutylester als Wirkstoff; diese Präparate weisen jedoch beim Einsatz in den praxisüblichen Mengen spezifische Nachteile auf; zu hohe Allgemeintoxizität, zu hohe Persistenz, Knollenschäden, allgemein unbefriedigender Wirkungsgrad.

Halogenierte Hydroxybenzonitrile (3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril und 3,5-Diiod-4-hydroxybenzonitril) sind gebräuchliche Herbizide (DD 33344, DD 42052), ebenso Monohalogenierte Essigsäuren (US 2622976).

2-Methylthio-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin (DT 1011904) wird bisher in Tankmischungen mit Natriumchlorat als Sikkationsmittel eingesetzt, 2-Chlor-6-methyl-4-benzylphenol ist als Bakterizid und als Fungizid beschrieben (DD 131746).

Bekannt ist auch die sikkierende Wirkung von Salzen der Peroxydischwefelsäure (US 3520673). Alle diese Mittel erreichen jedoch in ihrem Wirkungsgrad als Sikkationsmittel kein befriedigendes Ergebnis.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Entwicklung verbesserter Sikkationsmittel für den Einsatz in modernen agrochemischen Produktionsverfahren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe besteht darin, vorteilhafte Mischungen zur Abtötung von Pflanzen und Pflanzenteilen auf der Grundlage an sich bekannter herbizider Wirkstoffe zu finden, die sich durch höhere Wirksamkeit, verminderte Toxizität und eine verringerte Anfälligkeit der Knollen gegenüber Phytophthora infestans auszeichnen.

Es wurde gefunden, daß Kombinationen von 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril (I) oder 3,5-Diiod-4-hydroxybenzonitril (II) mit

(A) Monochloressigsäure (III) oder Monoiodessigsäure (IV) oder

(B) 2-Chlor-6-methyl-4-benzylphenol (V) oder

(C) 1-Butylamino-cyclohexan-phosphonsäuredibutylester (VI) oder

(D) 1-Butylamino-cyclohexan-phosphonsäuredibutylester (VI) und 2-Methylthio-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin (VII) oder

(E) Natriumchlorat (VIII) und Ammoniumperoxydisulfat (IX)

als Wirkstoffgemische eine wesentlich bessere Wirkung zur Abtötung von Pflanzen oder Pflanzenteilen besitzen als die erwartete additive Aktivität der Einzelkomponenten. Überraschenderweise erwies sich das Wirkstoffgemisch (D) als deutlich wirksamer als die Kombination (C) und als die additive Wirkung der Verbindungen (I) bzw. (II) + (VI) + (VII). Die Aufwandmenge dieser Mittel kann infolge der synergistischen Wirkungssteigerung deutlich herabgesetzt werden, so daß Schäden an den Nachfolgekulturen vermieden werden. Eine weitere Vorteilswirkung der erfindungsgemäßen Kombinationen besteht in ihrem Vermögen, die Infektion der Knollen mit Phytophthora infestans zu vermindern.

Die vorgeschlagenen Kombinationen eignen sich besonders zur Abtötung von Kartoffelkraut, zur Sikkation von Körnerleguminosen und Raps sowie zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

In den Kombinationen kann sich das Masseverhältnis der halogenierten Hydroxybenzonitrile (I, II) und der anderen Wirkstoffe (III, IV, V, VI, VII, VIII und IX) in den Grenzen von

(A) 1:2 bis 1:50

(B) 1:1 bis 1:10

(C) 1:1 bis 1:20

(D) 10:10:1 bis 1:20:10

(E) 5:20:10 bis 1:20:20

bewegen.

Von den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen lassen sich in bekannter Weise Formulierungen herstellen. Dazu werden sie mit gebräuchlichen Hilfs- und Trägerstoffen gelöst oder dispergiert oder mit festen Trägermaterialien gemischt oder nach anderen bekannten Verfahren formuliert. Die Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 5 und 90 % Massegehalt an Wirkstoffen. Sie können als solche oder in durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen sowie in Tankmischungen verwendet werden. Die Applikation erfolgt in bekannter Weise z. B. durch Gießen, Spritzen oder Sprühen.

Ausführungsbeispiele

Verwendet wurden Pflanzen, die auf Anzuchterde unter Zusatzbeleuchtung im Gewächshaus angezogen wurden. In Abhängigkeit von der Jahreszeit erfolgte bei der Kartoffel 2 bis 3wöchige Vorkeimung der Knollen in Torf. Nach Auflauf der Pflanzen wurde mit 50 ml 0,2%iger Wopil-Lösung je Topf gedüngt und zusätzlich mit Hg-Hochdrucklampen beleuchtet. Pro Variante wurden 4 Töpfe mit Pflanzen im gleichen Entwicklungsstadium verwendet.

Die Applikation der Mittel erfolgte durch tropfnasses Besprühen der Pflanzen mit der jeweiligen Wirkstofflösung, dabei wurde der Boden zur Vermeidung des Eindringens von Mitteln abgedeckt.

Die Bonitur erfolgte nach 1, 3, 7 und 10 Tagen, in den Beispielen ist jeweils die Endbonitur dargestellt. Die Bonitur wurde hinsichtlich abgestorbener Pflanzenteile in Prozent ausgeführt, getrennt nach Blatt und Stengel.

Freilandparzellenversuche wurden mit Solanum tuberosum, Sorte Karpina durchgeführt. Pro geprüfter Variante wurden 4 x 10 m² dichter Pflanzenbestand behandelt. Die Wirkstoffapplikation erfolgte durch Besprühen mittels einer Rückenspritze. Die Brüche-Aufwandmenge betrug 60 ml/m². Die Bonitur der Wirkung erfolgte nach 4, 14 und 21 Tagen, wobei der Grad der Abtötung der Pflanzen in % getrennt nach Blatt und Stengel, bewertet wurde. In den Beispielen ist jeweils die Endbonitur dargestellt.

Die Berechnung des synergistischen Effektes erfolgte nach COLBY:

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100} \text{ bzw. } E = X + Y + Z - \frac{(X \cdot Y) + (X \cdot Z) + (Y \cdot Z)}{100} + \frac{X \cdot Y \cdot Z}{10000}$$

Die Bestimmung der Residualwirkung der Wirkstoffgemische erfolgte mit Sommerweizen unter Gewächshausbedingungen bei gleichmäßiger Bewässerung. Pro Variante wurden 4 x 50 Körner in monatlichen Abständen in Pflanzschalen in einer Mischung von 70 % Anzuchterde und 30 % Sand ausgesät. Vor der ersten Aussaat wurde der Boden mit der in den Beispielen angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach 36 Tagen erfolgte die Bonitur hinsichtlich geschädigter Pflanzenteile (Noten von 1 bis 10), wobei die Note 10 100 % abgestorbener Pflanzenteile bedeutet.

Die Wirkung der vorgeschlagenen Wirkstoffkombinationen gegenüber Phytophthora infestans wurde im Laborversuch ermittelt. 40 Würfel aus Kartoffelknollengewebe (Solanum tuberosum), Sorte Astilla (Kantenlänge 1,5 cm) pro Variante wurden mit einer Zoosporensuspension von Phytophthora infestans infiziert und nach 24 h in eine Lösung der vorgeschlagenen Wirkstoffkombinationen getaucht. Die Kontrolle wurde mit Wasser behandelt und die Kartoffelgewebewürfel in einer feuchten Kammer bei 17°C gehalten.

Die Bonitur erfolgte 10 Tage nach der Infektion:

Zahl der infizierten Seiten

Infektionsgrad nach folgendem Boniturschema:

- 0 kein Befall
- 1 schwacher Befall
- 2 starker Befall bis 30%
- 3 starker Befall bis 50%
- 4 starker Befall bis 80%
- 5 starker Befall bis 100%
- 6 Wachstumsstimulierung

Beispiel 1

Sikkative Wirkung einer Mischung von 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril (I) oder 3,5-Diiod-4-hydroxybenzonitril (II) mit Monochloressigsäure (III) oder Monoiodessigsäure (IV) an *Solanum tuberosum* im Ganzpflanzentest.
Bewertung 10 Tage nach Wirkstoffapplikation

		Sikkative Wirkung in %					synergi- stischer Effekt n. COLBY
		I	II	III	IV	I + III	
Konz. (%)		0,5			0,5		
Blatt	22				100	100	—
Stengel	2				25	48	21,5
Konz. (%)		0,1			0,8		
Blatt	22				100	100	—
Stengel	2				66	89	22,32
Konz. (%)		0,05		1,5			
Blatt	55			100		100	—
Stengel	2			49		92	41,98
Konz. (%)		0,5		1,5			
Blatt	51			100		100	—
Stengel	5			38		84	42,9
Konz. (%)			0,1	1,5			
Blatt			50	100			—
Stengel			2	27			19,5
Konz. (%)			0,3	1,5			
Blatt			50	100			—
Stengel			25	27			24,7

Beispiel 2

Sikkative Wirkung einer Mischung von 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril (I) oder 3,5-Diiod-4-hydroxybenzonitril (II) mit 2-Chlor-6-methyl-4-benzylphenol (V) an *Solanum tuberosum* im Ganzpflanzentest.
Bewertung 10 Tage nach Wirkstoffapplikation

		Sikkative Wirkung in %				synergistischer Effekt n. COLBY
		I	II	V	I + V	
Konz. (%)		0,1		0,8		
Blatt	35			52	100	31,20
Stengel	5			6	94	85,18
Konz. (%)		0,15		0,8		
Blatt	68			52	100	—
Stengel	3			6	100	91,18
Konz. (%)		0,5		0,5		
Blatt	51			55	100	—
Stengel	5			6	89	78,3
Konz. (%)			0,1	0,7		
Blatt			50	82		100
Stengel			2	10		92
Konz. (%)			0,3	0,7		
Blatt			50	82		100
Stengel			25	10		88

66,5

Beispiel 3

Sikkative Wirkung einer Mischung von 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonnitril (I) oder 3,5-Diod-4-hydroxybenzonnitril (II) mit 1-Butylamino-cyclohexanphosphonsäuredibutylester (VI) an *Solanum tuberosum* im Ganzpflanzentest
Bewertung 10 Tage nach Wirkstoffapplikation

	Sikkative Wirkung in %					synergistischer Effekt n. COLBY
	I	II	VI	I + VI	II + VI	
Konz. (%)	0,1		0,2			
Blatt	41		42	90		24,4
Stengel	2		4	23		17,1
Konz. (%)	0,3		0,2			
Blatt	74		42	100		—
Stengel	8		4	32		20,3
Konz. (%)	0,5		0,2			
Blatt	92		42	100		—
Stengel	25		4	45		17,0
Konz. (%)	0,7		0,32			
Blatt	100		54	100		—
Stengel	38		8	60		17,0
Konz. (%)	0,7		0,4			
Blatt	100		69	100		—
Stengel	38		12	85		39,6
Konz. (%)		0,1	0,32			
Blatt		50	54		100	—
Stengel		2	8		28	18,1
Konz. (%)		0,1	0,4			
Blatt		50	69		100	—
Stengel		2	12		30	16,2
Konz. (%)		0,3	0,32			
Blatt		68	54		100	—
Stengel		25	8		58	27,0
Konz. (%)		0,3	0,4			
Blatt		68	69		100	—
Stengel		25	12		72	38,0

Beispiel 4

Sikkative Wirkung einer Mischung von 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonnitril (I) mit 2-Methylthio-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin (VII) und 1-Butylamino-cyclohexanphosphonsäuredibutylester (VI) an *Solanum tuberosum* Sorte Karpina im Freilandparzellenversuch
Bewertung 14 Tage nach Wirkstoffapplikation

	Sikkative Wirkung in %						synergistischer Effekt nach COLBY		
	I	VI	VII	I + VI	I + VII	I + VI + VII	I + VI	I + VII	I + VI + VII
Konz. (%)	0,2	0,4	0,04						
Blatt	83	20	12	100	100	100	—	15,0	—
Stengel	30	2	2	52	75	100	14,5	43,6	65,2
Konz. (%)	0,1	0,28	0,04						
Blatt	18	12	12	45	57	80	17,2	29,2	44,3
Stengel	1	9	2	12	29	55	2,1	26,0	43,4

Beispiel 5

Sikkative Wirkung einer Mischung von 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonnitril (I) mit Natriumchlorat (VIII) und Ammoniumperoxydisulfat (IX) an *Solanum tuberosum* Sorte Karpina im Freilandparzellenversuch
Bewertung 14 Tage nach Wirkstoffapplikation

	Sikkative Wirkung in %				synergistischer Effekt n. COLBY
	I	VIII	IX	I + VIII + IX	
Konz. (%)	0,2	1,2	1,0		
Blatt	83	70	20	100	—
Stengel	30	35	8	94	37,5
Konz. (%)	0,1	1,2	1,0		
Blatt	18	70	20	100	—
Stengel	1	35	8	85	40,8

Beispiel 6

Residualwirkung einer Mischung von 3,5-Dibrom-4-hydroxy-benzonitril (I) mit Monochloressigsäure (III) oder 2-Chlor-6-methyl-4-benzylphenol (V) oder 1-Butylamino-cyclohexanphosphonsäure-dibutylester (VI) oder 1-Butylamino-cyclohexanphosphonsäure-dibutylester (VI) und 2-Methylthio-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin (VII) oder Natriumchlorat (VIII) und Ammoniumperoxydisulfat (IX) im Boden, beurteilt nach dem Grad der Schädigung der Blätter von Sommerweizen in %, 36 Tage nach der Aussaat

Wirkstoff bzw. Wirkstoffmischung	Schädigung der Blätter (Blattfläche in %) 36 Tage nach Aussaat Aussaat (in Wochen) nach Wirkstoffapplikation			
	1	5	9	13
Natriumchlorat (15,0)	24	10	40	28
I + III (3,0 + 9,0)	0	0	10	5
I + V (0,0 + 4,8)	0	1	15	2
I + VI (3,0 + 1,2)	0	3	0	0
I + VI + VII (0,6 + 4,8 + 0,6)	0	2	0	0
I + VIII + IX (1,2 + 7,2 + 6,0)	15	5	2	1

Beispiel 7

Wirkung einer Mischung von 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril (I) mit Monochloressigsäure (III) oder 2-Chlor-6-methyl-4-benzylphenol (V) oder 1-Butylamino-cyclohexanphosphonsäure-dibutylester (VI) oder 1-Butylamino-cyclohexanphosphonsäure-dibutylester (VI) und 2-Methylthio-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin (VII) oder Natriumchlorat (VIII) und Ammoniumperoxydisulfat (IX) auf die Infektion von Kartoffelwürfeln mit Phytophthora infestans (zum Vergleich wurde 1,1'-Ethylen-2,2'-dipyridyliumdibromid in die Prüfungen einbezogen).
Bewertung 10 Tage nach der Infektion

Wirkstoff bzw. Wirkstoffgemisch- lösung (Konz. %)	Zahl der infizierten Seiten in % zur unbehandelten Kontrolle	Befallsgrad
Natriumchlorat (2,5)	91	3
1,1'-Ethylen-2,2'- dipyridyliumdibro- mid (0,5)	68	3
I + III (0,7 + 0,8)	0	0
I + V (0,5 + 0,7)	35	3
I + VI (0,05 + 1,0)	4	1
I + VI (0,5 + 1,2)	12	1
I + VI + VII (0,1 + 0,8 + 0,1)	5	0
I + VIII + IX (0,2 + 1,2 + 1,0)	5	1